

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181199

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C08L 25/02		C08L 25/02
C08K 3/32		C08K 3/32
5/521		5/521
7/22		7/22
C08L 71/12		C08L 71/12
		審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平9-350684

(22) 出願日 平成9年(1997)12月19日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 安井 武

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 斉藤 邦雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 燃焼時の溶融滴下を防止する難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物の提供。

【解決手段】 ポリフェニレンエーテル系樹脂、有機リン化合物及びマイクロカプセル化したポリ磷酸アンモニウム粒子からなる難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル樹脂10～90重量部とポリスチレン系樹脂90～10重量部との組成物100重量部と、(B) 有機リン系化合物が1～100重量部と(C) 合成樹脂で、ポリ燐酸アンモニウム粒子をマイクロカプセル化したポリ燐酸アンモニウム0.5～50重量部からなることを特徴とする難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂と有機リン系化合物と合成樹脂でマイクロカプセル化したポリ燐酸アンモニウムとの混合物からなる、難燃性に優れながら耐熱性に優れ、熔融滴下が少なく、かつ良好な機械的性質を備えた、ハロゲンを用いない難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンエーテル系樹脂は、機械的特性、電気的特性、耐酸、耐アルカリ性、耐熱性等に優れ、しかも吸水性が低く寸法安定性が良いなどの性質を備えており、電気製品、コンピュータやワープロなどのOA機器のハウジング、シャーシ材料などとして幅広く利用されているが、これらの材料には高度の難燃性が要求されることが多い。

【0003】 また、ポリフェニレンエーテル樹脂は、優れた難燃性を有するけれど、加工性に劣るため通常はスチレン系樹脂とのアロイとして用いられるのが一般的であり、難燃性は損なわれてしまう。工業的に利用していくには難燃剤の添加による難燃化が必須であり、従来より有機リン酸エステル化合物を難燃剤として配合する難燃化が知られている。

【0004】 しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、家電製品、OA機器等に対する米国UL（アンダーライターズ・ラボラトリー）垂直法燃焼試験の規制が年とともに厳しくなってきた。また、軽量化、経済性向上の為、製品、部品の肉厚が薄くなってきている。このため燃焼時に火種が滴下し、他の製品や部品を損傷するといったことが生じている。これを防ぐため火種の滴下のない材料が望まれている。例えば、プリンター、パソコン、ファックス、複写機等のOA機器分野の材料はハウジング、シャーシ材ともにそのほとんどが熔融滴下のない難燃材料が求められており、またテレビのハウジング材料やエアコン、携帯電話等の高圧部品や電源まわりの材料でも燃焼時に熔融滴下のない難燃材料が求められている。

【0005】 燃焼時の熔融滴下を防止する技術として、難燃剤を増量する方法が知られているが、元来高価な難燃剤を大量に使用するのでは経済的でなく、またガスの発生や機械的性質の低下を助長するために好ましくない。

他の滴下防止技術として、ポリフェニレンエーテル、難燃剤、ポリテトラフルオロエチレンからなる樹脂組成物（USP4355126）や、ポリスチレン、シリコン、及びカルボン酸IIa族金属塩からなる樹脂組成物（特公昭63-10184号公報）等が開示されている。しかしながら、上記樹脂組成物は、燃焼時間が長くなったり、滴下防止性が充分でなく、実用上問題点として残されている。

【0006】

- 10 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、効果的に燃焼時の熔融滴下を防止する難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

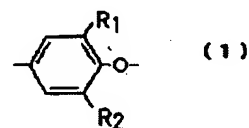
- 【課題を解決するための手段】 このような状況に鑑み、本発明者らは上記従来技術の課題を解決し、燃焼時の熔融滴下防止性に優れた難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を開発するため鋭意検討した結果、ポリフェニレンエーテル系樹脂と有機リン系化合物に合成樹脂でマイクロカプセル化されたポリ燐酸アンモニウムを組み合わせて配合することにより、燃焼時の熔融滴下を減少させ、目的を達成することを見だし本発明を完成するに至った。

- 【0008】 すなわち本発明は (A) ポリフェニレンエーテル樹脂10～90重量部とポリスチレン系樹脂90～10重量部との組成物100重量部と、(B) 有機リン系化合物が1～100重量部と(C) 合成樹脂で、ポリ燐酸アンモニウム粒子をマイクロカプセル化したポリ燐酸アンモニウム0.5～50重量部からなることを特徴とする難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物である。

- 【0009】 以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いるポリフェニレンエーテル樹脂は、下記の式(1)および/または(2)で表される繰り返し単位を有する単独重合体、あるいは共重合体である。

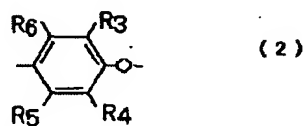
【0010】

【化1】



【0011】

【化2】



- 50 【0012】 (ここで、R1、R2、R3、R4、R

5、R6は独立に炭素1～4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素を表す。但し、R5、R6は同時に水素ではない。)

ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1,4-フェニレン)エーテル等が挙げられる。これらの中で、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが特に好ましい。

【0013】ポリフェニレンエーテル樹脂の共重合体とは、フェニレンエーテル構造を主単量単位とする共重合体をいう。その例としては、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体、2,6-ジメチルフェノールとo-クレゾールとの共重合体あるいは2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等が挙げられる。

【0014】また、本発明で用いるポリフェニレンエーテル樹脂には、本発明の主旨に反しない限り、従来ポリフェニレンエーテル樹脂に存在させてもよいことが提案されている他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでも構わない。少量共存させることが提案されているものの例としては、特開平1-297428号公報及び特開昭63-301222号公報に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット、および2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。また、ポリフェニレンエーテル樹脂には、主鎖中にジフェノキノン等が少量結合したものを含んでもよい。さらに、炭素-炭素二重結合をもつ化合物により変性されたポリフェニレンエーテル樹脂、例えば、特開平2-276823号公報、特開昭63-108059号公報、特開昭59-59724号公報等に記載されているものを含んでもよい。

【0015】本発明に用いるポリフェニレンエーテル樹脂は、製造方法が、特に限定されるものではなく、例えば、特公平5-13966号公報に記載されている方法に従って、銅アミン触媒の存在下に、2,6-キシレノールを酸化カップリング重合して製造することができる。また、分子量および分子量分布も特に限定されるものではない。

【0016】本発明で用いるポリスチレン系樹脂とは、ビニル芳香族重合体、ゴム変性ビニル芳香族重合体、ビニル芳香族重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとからなるブロック共重合体、および共役ジエン重合体ブロックの一部または全てが水素添加されたビニル芳香族重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとからなるブロック共重合体等をいう。

【0017】ビニル芳香族重合体の例としては、スチレンのほか、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどの核アルキル置換スチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレンなどのα-アルキル置換スチレン等の重合体、及びこれら1種以上と他のビニル化合物の少なくとも1種以上との共重合体、これら2種以上の共重合体が挙げられる。ビニル芳香族化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物類、無水マレイン酸等の酸無水物などが挙げられる。これらの重合体の中で特に好ましい重合体は、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体(以下、AS樹脂と略す)である。

【0018】また、ゴム変性ビニル芳香族重合体に用いるゴムとしては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体、天然ゴム、エチレン-プロピレン共重合体などを挙げることができ、特に、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。ゴム変性ビニル芳香族重合体としては、ゴム変性ポリスチレン(以下、HIPS)、ゴム変性スチレン-アクリロニトリル共重合体(以下、ABS樹脂)が好ましい。

【0019】ビニル芳香族重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとからなるブロック共重合体の例としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体等が挙げられる。さらに、共役ジエン重合体ブロックの一部または全てが水素添加されたビニル芳香族重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックとからなるブロック共重合体の例としては、ブタジエン部分の一部または全てが水素添加されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体、イソブレン部分の一部または全てが水素添加されたスチレン-イソブレンブロック共重合体等が挙げられる。

【0020】本発明で用いる有機リン系化合物は、一般的なリン系難燃剤として知られているリン酸エステル類でトリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジールジフェニルホスフェート、トリス(β-ナフチル)ホスフェート、トリス(2,3,6-トリメチルフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAとジフェニルホスフェートからなるエステル等を指す。これら

の有機リン系化合物は、単独でも、2種類以上組み合わせても用いることもできる。

【0021】有機リン系化合物の配合割合は、樹脂成分の比率により異なるが、少な過ぎると難燃性が不十分であり、多すぎると樹脂の耐熱性などが損なわれる。一般にはポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂との組成物100重量部に対し1~100重量部であり、さらに好ましくは、3~50重量部であり、最も好ましくは5~30重量部である。

【0022】本発明で用いるポリ磷酸アンモニウムとは、合成樹脂で、単一のポリ磷酸アンモニウム粒子をマイクロカプセル化したものである。ここでいう、合成樹脂とは、ポリカルボジイミド、ポリウレタン、ポリイソシアヌレート、ポリ尿素、メラミン/ホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、のことである。

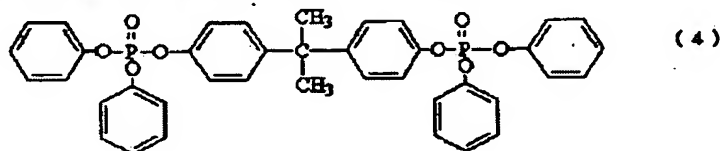
【0023】またポリ磷酸アンモニウムは、下記式(3)で表されるものである。



(式中nは200~1000)

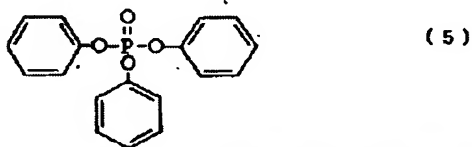
これらの合成樹脂でマイクロカプセル化されたポリ磷酸アンモニウムは単独でも、2種類以上組み合わせても用いることができる。

【0024】合成樹脂でマイクロカプセル化されたポリ磷酸アンモニウムの配合割合が少なすぎると燃焼時の滴下防止性が不十分であり、多すぎると樹脂の耐衝撃性等が損なわれる。一般にはポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂との組成物100重量部に対し、合成樹脂でマイクロカプセル化されたポリ磷酸アンモニウ



【0029】

【化4】



【0030】なお、以下の実施例および比較例において、種々の難燃化されたポリフェニレンエーテル系樹脂の性質を下記の方法により測定し評価した。

(イ) 難燃性：米国アンダーライターズ・ラボラトリー・インコーポレーション (Underwriters Laboratories Inc., U. S. A) より出版された「UL94安全規格：機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験」の7~10項目に記載の94V

50が0.5~50重量部であり、さらに好ましくは、0.7~40重量部であり、もっとも好ましくは1~30重量部である。

【0025】本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で他の添加剤、例えばエチレン-プロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、アイオマー樹脂、ゴム状のコアと非ゴム状のシェルからなるコアシェルポリマー等の衝撃強度向上剤、テフロン等の滴下防止剤、可塑剤、他の難燃剤、酸化防止剤、及び紫外線吸収剤などの安定剤、離型剤、染料、あるいはガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、更にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、およびタルク等の充填剤が添加されていてもよい。

【0026】本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、製造方法が特に規定されるものではなく、押出機、加熱ロール、ニーダー、およびバンバリーミキサー等の混練機を用いて混練製造することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。実施例及び比較例における有機リン系化合物は、下記式(4)および(5)で表される有機リン系化合物を用いた。

【0028】

【化3】

-2、94V-1、94V-0の基準により、16分の1インチ試験片を用いて行った。

【0031】

【実施例1】ポリフェニレンエーテル樹脂として、クロロホルム中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.47であるポリ2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル(以下PPEと略称する)39重量部、HIPSとして耐衝撃性ポリスチレン樹脂(旭化成工業(株)製：商品名 旭化成ポリスチレン492)53重量部、ポリスチレン樹脂(以下GPPSと略称する)(旭化成工業(株)製：商品名 旭化成ポリスチレン685)8重量部の樹脂組成物の合計100重量部に、前記式(4)で表される有機リン系化合物14重量部と、メラミン樹脂でマイクロカプセル化されたポリ磷酸アンモニウム(ヘキストジャパン(株)製：商品名 ホスタフラム AP462)1重量部を混合し、二軸押出機にて熔融混練

し、ベレットを得た。このベレットを用いて16分の1インチ試験片を射出成形し、評価した。結果を表1に示した。

【0032】

【実施例2】メラミン樹脂でマイクロカプセル化されたポリリン酸アンモニウム1重量部を5重量部に変えた以外は実施例1と同様にしてベレットを得て、成形し、評価を行い、その結果を表1に示した。

【0033】

【実施例3】有機リン系化合物を前記式(5)で表されるトリフェニルホスフェートに変えた以外は実施例1と同様にしてベレットを得て、成形し、評価を行い、その結果を表1に示した。

【0034】

【比較例1】メラミン樹脂でマイクロカプセル化されたポリリン酸アンモニウムをマイクロカプセル化していないポリリン酸アンモニウム〔ヘキストジャパン(株)製：商品

名ホスタフラム AP422〕に変えた以外は実施例1と同様にしてベレットを得て、成形し、評価を行い、その結果を表1に示した。

【0035】

【比較例2】メラミン樹脂でマイクロカプセル化されたポリリン酸アンモニウム5重量部をマイクロカプセル化していないポリリン酸アンモニウムに変えた以外は実施例2と同様にしてベレットを得て、成形し、評価を行い、その結果を表1に示した。

【0036】

【比較例3】メラミン樹脂でマイクロカプセル化されたポリリン酸アンモニウム1重量部を0.3重量部に変えた以外は実施例1と同様にしてベレットを得て、成形し、評価を行い、その結果を表1に示した。

【0037】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
PPE	39	39	39	39	39	39
HIPS	53	53	53	53	53	53
GPPS	8	8	8	8	8	8
有機リン 系化合物 (4)	14	14		14	14	14
有機リン 系化合物 (5)			14			
マイクロカ プセル化し たポリリン 酸アンモニ ウム	1	5	1			0.3
マイクロカ プセル化し ていないポ リリン酸ア ンモニウム				1	5	
滴下した 本数の割 合	ゼロ	ゼロ	ゼロ	4割	3割	2割

【0038】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリフェニレンエーテル

40 系樹脂組成物は、従来の難燃性樹脂組成物に比べ、滴下防止性に優れた樹脂組成物である。